

明 細 書

半導体層

本出願は、日本国特許出願（特願 2003-290862）に基づいており、
5 この日本国出願の全内容は、本出願において参照され導入される。

技術分野

本発明は、半導体層に関し、特に、結晶品質の高い GaN 系エピタキシャル層
を得ることができる半導体層に関する。

10

背景技術

第 3 図は、従来の半導体層を示す。この半導体層は、 Al_2O_3 からなる Al_2O_3 基板 11 と、 Al_2O_3 基板 11 の表面に形成された AlN 層 12 と、AlN
層 12 の上に MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) 法により
15 エピタキシャル成長して形成された GaN 成長層 13 とを備える（例えば、特公
昭 52-36117 号公報参照。）。

この半導体層によれば、 Al_2O_3 基板 11 と GaN 成長層 13 との間に AlN
層 12 を形成することにより、格子定数の不一致を低減して結晶不良を減らす
ことができる。

20 しかし、従来の半導体層によると、AlN 層 12 と GaN 成長層 13 との格子
定数を完全に一致させることができず、GaN 成長層 13 の結晶品質をさらに向
上することは難しい。また、発光素子に適用した場合は、発光層の結晶性が劣化
し、発光効率が減少する。

従って、本発明の目的は、結晶品質の高い GaN 系エピタキシャル層を得るこ
25 とができる半導体層を提供することにある。

発明の開示

本発明は、上記目的を達成するため、 Ga_2O_3 系半導体からなる第 1 の層と、
前記第 1 の層の酸素原子の一部あるいは全部を窒素原子に置換することにより得

られる第2の層により構成されたことを特徴とする半導体層を提供する。

本発明の半導体層によれば、 Ga_2O_3 系半導体からなる第1の層上に第1の層の酸素原子の一部あるいは全部を窒素原子に置換することにより得られる第2の層を形成することにより、緩衝層を介在させることなく結晶性の高いGaN系化合物半導体からなる第2の層が得られる。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明の実施例1に係る半導体層の断面図である。

第2図は、本発明の実施例1に係る半導体層の製造工程を示す図である。

第3図は、従来の半導体層の断面図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の実施の形態に係る半導体層を説明する。この実施の形態は、 Ga_2O_3 系半導体からなる第1の層と、第1の層の表面に窒化処理等を施して第1の層上に第1の層の酸素原子の一部あるいは全部を窒素原子に置換することにより得られるGaN系化合物半導体からなる第2の層と、第2の層上にGaN系エピタキシャル層からなる第3の層とから構成される。ここで、「 Ga_2O_3 系半導体」には、 Ga_2O_3 、 $(In_xGa_{1-x})_2O_3$ （ただし、 $0 \leq x < 1$ ）、 $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ （ただし、 $0 \leq x < 1$ ）、 $(In_xAl_yGa_{1-x-y})_2O_3$ （ただし、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 \leq x + y < 1$ ）等からなるものが含まれ、これらに対し原子置換あるいは原子欠陥によってn型導電性あるいはp型導電性を示すものも含まれる。また、「GaN系化合物半導体」および「GaN系エピタキシャル層」には、 GaN 、 $In_zGa_{1-z}N$ （ただし、 $0 \leq z < 1$ ）、 $Al_zGa_{1-z}N$ （ただし、 $0 \leq z < 1$ ）又は $In_zAl_pGa_{1-z-p}N$ （ただし、 $0 \leq z < 1$ 、 $0 \leq p < 1$ 、 $0 \leq z + p < 1$ ）等からなるものが含まれ、これらに対し原子置換あるいは原子欠陥によってn型導電性あるいはp型導電性を示すものも含まれる。

例えば、第1例として Ga_2O_3 からなる第1の層と、GaNからなる第2の層と、GaNからなる第3の層のように、第2の層と第3の層を同じ化合物半導体により構成することができる。また、第2例として Ga_2O_3 からなる第1の

層と、 GaN からなる第2の層と、 $In_zGa_{1-z}N$ （ただし、 $0 \leq z < 1$ ）からなる第3の層のように、第2の層と第3の層を異なる化合物半導体により構成することもできる。また、第3例として $(In_xGa_{1-x})_2O_3$ （ただし、 $0 \leq x < 1$ ）からなる第1の層と、 $In_zAl_pGa_{1-z-p}N$ （ただし、 $0 \leq z < 1$,
 5 $0 \leq p < 1$, $0 \leq z + p < 1$ ）からなる第2の層と、 $Al_zGa_{1-z}N$ （ただし、 $0 \leq z < 1$ ）からなる第3の層のように、第2の層と第3の層を異なる化合物半導体により構成し、第1の層と第2の層を第1例および第2例と異なる組み合わせにすることもできる。

この実施の形態によれば、第2の層と第3の層の格子定数を一致、あるいは極めて近似させることが可能となるので、結晶品質の高い GaN 系エピタキシャル層が得られる。

（実施例1）

第1図は、本発明の実施例1に係る半導体層を示す。この実施例1の半導体層
 15 は、 $\beta-Ga_2O_3$ 単結晶からなる第1の層としての $\beta-Ga_2O_3$ 基板1と、 $\beta-Ga_2O_3$ 基板1の表面に窒化処理を施して形成された厚さ約2nmの第2の層としての GaN 層2と、 GaN 層2上に例えばMOCVD法によりエピタキシャル成長して形成された第3の層としての GaN 成長層3とを備える。この窒化処理において、 $\beta-Ga_2O_3$ 基板1の酸素原子が窒素原子によって置換される
 20 ことにより、 GaN 層2が形成される。

第2図は、半導体層の製造工程を示す。まず、 $\beta-Ga_2O_3$ 基板1をFZ（フローティングゾーン）法により作製する（工程イ）。最初に、 $\beta-Ga_2O_3$ 種結晶と $\beta-Ga_2O_3$ 多結晶素材を準備する。

$\beta-Ga_2O_3$ 種結晶は、 $\beta-Ga_2O_3$ 単結晶から劈開面の利用等により切り
 25 出した断面正方形の角柱状を有し、その軸方向は、 a 軸 $\langle 100 \rangle$ 方位、 b 軸 $\langle 010 \rangle$ 方位、あるいは c 軸 $\langle 001 \rangle$ 方位にある。

$\beta-Ga_2O_3$ 多結晶素材は、例えば、純度4Nの Ga_2O_3 の粉末をゴム管に充填し、それを500MPaで冷間圧縮し、1500℃で10時間焼結することにより得られる。

次に、石英管中において、全圧が1～2気圧の窒素と酸素の混合気体（100%窒素から100%酸素の間で変化）の雰囲気の下、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 種結晶と $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 多結晶との先端を互いに接触させ、その接触部分を加熱溶解させ、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 多結晶の溶解物を冷却することにより、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶が生成される。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶は、b軸<010>方位に結晶成長させた場合は、（100）面の劈開性が強くなるので、（100）面に平行な面と垂直な面で切断して $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基板1を作製する。なお、a軸<100>方位あるいはc軸<001>方位に結晶成長させた場合は、（100）面および（001）面の劈開性が弱くなるので、全ての面の加工性が良くなり、上記のような切断面の制限はない。

次に、60℃の硝酸水溶液中でボイリングすることにより $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基板1をエッチングし（工程ロ）、この $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基板1をエタノールに浸して超音波洗浄し（工程ハ）、さらに水に浸して超音波洗浄した後（工程ニ）、乾燥し（工程ホ）、MOCVD装置の成長炉内で1000℃で真空洗浄し（工程ヘ）、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基板1の表面を清浄化させる。

次に、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基板1の表面に窒化処理を施す（工程ト）。すなわち、MOCVD装置の成長炉内で $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基板1を所定の雰囲気中で、所定の時間加熱する。雰囲気（気圧含む）、加熱温度、加熱時間を適宜選択することにより、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基板1の表面に所望のGaN層2が得られる。例えば、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基板1を300torrの NH_3 雰囲気中で1050℃、5分加熱することにより、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基板1の表面に厚さが2nm程度の薄いGaN層2が形成される。

次に、MOCVD法によりGaNを成長させてGaN成長層3を得る（工程チ）。すなわち、MOCVD装置の成長炉内を100torrまで減圧し、成長炉内にN供給原料としてアンモニアガスとGa供給原料としてトリメチルガリウム（TMG）を供給すると、GaN層2の上に、例えば、厚み100nm程度のGaN成長層3が成長する。GaN成長層3の厚さは、供給原料の濃度、加熱温度等を調整することにより制御することができる。

実施例1において、TMGとともにトリメチルアルミニウム（TMA）を供給

すると、第2の層としてGaN層2に代えてAlGaN層を形成することができる。また、TMGとともにトリメチルインジウム(TMI)を供給すると、第2の層としてGaN層2に代えてInGaN層を形成することができる。

この実施例1によれば、以下の効果が得られる。

- 5 (イ) 結晶性の高い β -Ga₂O₃基板1が得られるので、その上に形成したGaN層2も貫通転位密度が低く、結晶性の高いGaN層2が得られる。さらに、このGaN層2とGaN成長層3とは格子定数が一致し、しかもGaN成長層3はGaN層2の高い結晶性を引き継いで成長するため、貫通転位が少なく、結晶性の高いGaN成長層3が得られる。
- 10 (ロ) n型のGaN成長層とp型のGaN成長層との間に、例えば、InGaN層を形成することにより、発光ダイオード、半導体レーザ等の発光素子を作製することができる。
- (ハ) 本発明を発光素子に適用した場合、結晶性の高い発光層が得られるので、発光効率が高くなる。
- 15 (ニ) β -Ga₂O₃基板1は、導電性を有するので、発光素子を作製した場合、層構造の上下方向から電極を取り出す垂直型の構造を採用することができ、層構成、製造工程の簡素化を図ることができる。
- (ホ) β -Ga₂O₃基板1は、透光性を有するので、基板側からも光を取り出すことができる。
- 20 (ヘ) MOCVD装置の成長炉内で上記真空洗浄(工程へ)、窒化処理(工程ト)、GaNエピタキシャル成長(工程チ)を連続して行えるため、半導体層を効率的に生産することができる。

25 なお、GaN成長層3の代わりに、InGaN、AlGaNあるいはInGaAlNを成長させてもよい。InGaNおよびAlGaNの場合は、GaN層2との格子定数をほぼ一致させることができ、InAlGaNの場合は、GaN層2との格子定数を一致させることが可能である。

例えば、薄膜のGaN層2の上にSiドープGaN層を形成し、その上にノン
ドープInGaN層を形成し、その上にMgドープGaN層あるいはAlGaN

層を形成すると、ダブルヘテロ型発光素子が得られる。このとき、ノンドープ InGa_nN 層を In 組成比の異なる井戸層と障壁層を交互に積層すると、MQW（多重量子井戸層）を有したレーザダイオード素子が得られる。

一方、第 1 図において、Ga_nN 成長層 3 を所定の厚みにしてその後、Ga_nN 層 2 及び基板 1 を削除すると、Ga_nN 基板が得られる。同様にして、Ga_nN 成長層 3 に代えて、InGa_nN 層、AlGa_nN 層あるいは InGaAlN 層を形成することにより、それぞれの基板を得ることができる。

また、β-Ga₂O₃ 基板 1 の成長法として、FZ 法について説明したが、EFG (Edge-defined Film-fed Growth method) 法等の他の成長法でもよい。また、Ga_nN 系エピタキシャル層の成長法として MOCVD 法について説明したが、PLD (Pulsed Laser Deposition) 法等の他の成長法でもよい。

また、本発明の半導体層は、発光素子に限らず、様々な種類の半導体部品に適用することができる。

15 産業上の利用の可能性

本発明の半導体層によれば、Ga₂O₃ 系半導体からなる第 1 の層上に第 1 の層の酸素原子の一部あるいは全部を窒素原子に置換することにより得られる第 2 の層を形成することにより、緩衝層を介在させることなく結晶性の高い Ga_nN 系化合物半導体からなる第 2 の層が得られるので、第 2 の層上に Ga_nN 系エピタキシャル層を形成した場合に、第 2 の層と Ga_nN 系エピタキシャル層の格子定数を一致、あるいは極めて近似させることが可能となり、結晶品質の高い Ga_nN 系エピタキシャル層が得られる。

請求の範囲

1. Ga_2O_3 系半導体からなる第1の層と、
前記第1の層の酸素原子の一部あるいは全部を窒素原子に置換することにより
5 得られる第2の層により構成されたことを特徴とする半導体層。
2. 前記第2の層は、 GaN 系化合物半導体からなることを特徴とする請求の範囲1に記載の半導体層。
- 10 3. 前記第1の層は、 Ga_2O_3 系単結晶基板であることを特徴とする請求の範囲1に記載の半導体層。
4. 前記第1の層は、主成分として、 Ga_2O_3 、 $(In_xGa_{1-x})_2O_3$ （ただし、 $0 \leq x < 1$ ）、 $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ （ただし、 $0 \leq x < 1$ ）又は $(In_xAl_yGa_{1-x-y})_2O_3$ （ただし、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 \leq x + y < 1$ ）等からなることを特徴とする請求範囲1に記載の半導体層。
15
5. 前記第2の層は、主成分として、 GaN 、 $In_zGa_{1-z}N$ （ただし、 $0 \leq z < 1$ ）、 $Al_zGa_{1-z}N$ （ただし、 $0 \leq z < 1$ ）又は $In_zAl_pGa_{1-z-p}N$ （ただし、 $0 \leq z < 1$ 、 $0 \leq p < 1$ 、 $0 \leq z + p < 1$ ）等からなることを特徴とする請求の範囲2に記載の半導体層。
20
6. Ga_2O_3 系半導体からなる第1の層と、
前記第1の層の酸素原子の一部あるいは全部を窒素原子に置換することにより
25 得られる GaN 系化合物半導体からなる第2の層と、
前記第2の層上に形成された GaN 系エピタキシャル層からなる第3の層により構成されたことを特徴とする半導体層。
7. Ga_2O_3 系半導体からなる第1の層と、

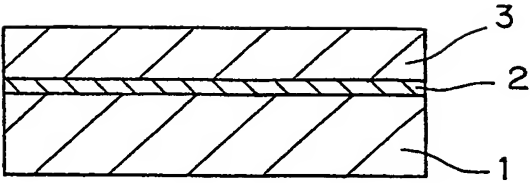
前記第 1 の層上に形成された G a N 系化合物半導体からなる第 2 の層により構成されたことを特徴とする半導体層。

8. $G a _ 2 O _ 3$ 系半導体からなる第 1 の層と、

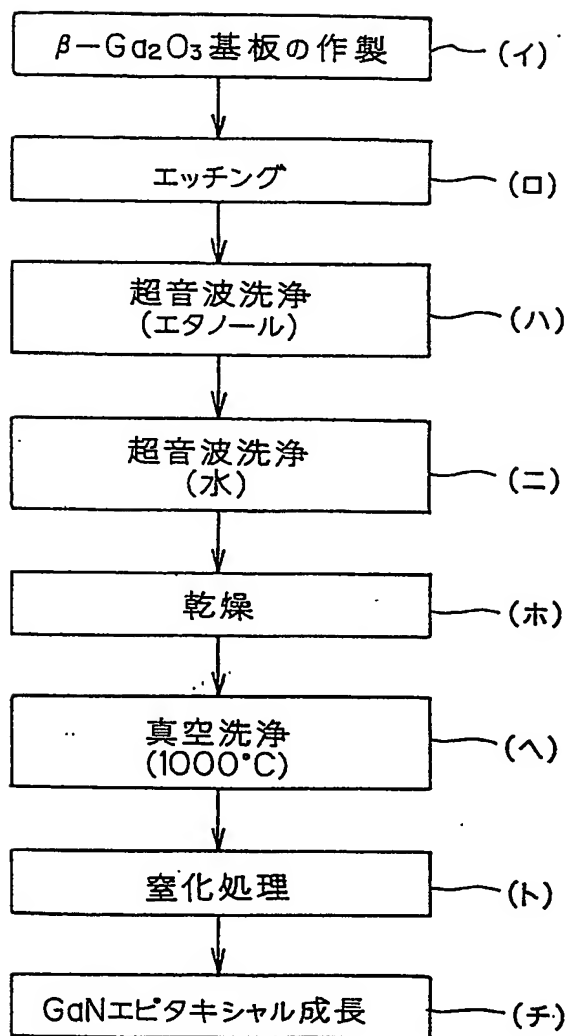
5 前記第 1 の層上に形成された G a N 系化合物半導体からなる第 2 の層と、

前記第 2 の層上に形成された G a N 系エピタキシャル層からなる第 3 の層により構成されたことを特徴とする半導体層。

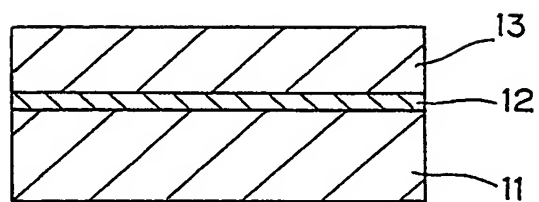
第 1 図



第2図



第 3 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011531

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01L21/20, H01L21/205, C23C16/34, C30B29/38, H01S5/343, H01L33/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01L21/20-21/205, C23C16/34, C30B29/38, H01S5/343, H01L33/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Web of Science

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	Ying-Ge Yang et al., "Preparation and structural properties for GaN films grown on Si(111) by annealing", Applied Surface Science, Vol.193, 2002, pages 254 to 260	1, 2, 4-8 3
Y	JP 2003-46128 A (Shin-Etsu Handotai Co., Ltd.), 14 February, 2003 (14.02.03), Par. No. [0017] & EP 1391941 A1 Par. No. [0057] & WO 2002/089223 A1 & JP 2002-329887 A & JP 2002-329888 A & JP 200369076 A & US 2004/104392 A1 & AU 2251538 A & KR 4015100 A & TW 541723 B	3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 September, 2004 (29.09.04)

Date of mailing of the international search report
12 October, 2004 (12.10.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011531

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-349336 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 15 December, 2000 (15.12.00), Par. Nos. [0023] to [0030]; Fig. 1 (Family: none)	7, 8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L21/20, H01L21/205, C23C16/34, C30B29/38,
H01S5/343, H01L33/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L21/20-21/205, C23C16/34, C30B29/38,
H01S5/343, H01L33/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
Web of Science

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	Ying-Ge Yang et.al., 'Preparation and structural properties for GaN films grown on Si(111) by annealing',	1, 2,
Y	Applied Surface Science, Vol.193, 2002, pp.254-260	4-8
Y	JP 2003-46128 A (信越半導体株式会社) 2003.02.14, 段落番号【0017】 & EP 1391941 A1, 段落番号【0057】 & WO 2002/089223 A1 & JP 2002-329887 A & JP 2002-329888 A	3

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29.09.2004

国際調査報告の発送日

12.10.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

洲 真悟

4 L

2933

電話番号 03-3581-1101 内線 3496

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	& JP200369076 A & US 2004/104392 A1 & AU 2251538 A & KR 4015100 A & TW 541723 B JP 2000-349336 A (昭和電工株式会社) 2000.12.15, 段落番号【0023】-【0030】, 第1図 (ファミリーなし)	7, 8